

## 2. Homogen katalysierte Hydrierungen<sup>1</sup>

### α) Katalysatoren, Anwendungsbreite

Als Katalysatoren für die homogene Hydrierung dienen lösliche Übergangsmetall-Komplexe, die sowohl den molekularen Wasserstoff als auch das zu hydrierende Substrat durch Koordinationsbindungen aktivieren und nach der Übertragung des aktivierte Wasserstoffs auf das Substrat zurückgebildet werden. Katalytische Aktivität ist also nur von Komplexen zu erwarten, die entweder koordinativ ungesättigt sind oder leicht austauschbare Liganden enthalten. Die Stabilität der koordinativen Bindung zwischen Wasserstoff bzw. Substrat und Übergangsmetall muß groß genug sein, um eine hohe Konzentration an aktivierte Reaktionspartnern zu gewährleisten; zu hohe Bindungsstabilitäten hemmen andererseits die Wasserstoffübertragung auf das Substrat. Der Spielraum ist also relativ klein und von Substrat zu Substrat verschieden. Sowohl die große Zahl der Hydrierungskomplexe als auch deren spezielle Eignung für selektive Hydrierungen sind logische Konsequenzen.

Zahlreiche Komplexe wurden bisher vorwiegend zu Studien über Reaktionsmechanismen, Substituenteneinflüsse u. ä. eingesetzt, dagegen wurde ihr präparativer Einsatz selten untersucht.

Die Methode besitzt gegenüber der heterogen katalysierten Hydrierung folgende Vorteile:

1. gezielte, selektive Absättigung einer von mehreren Mehrfachbindungen
2. Olefin-Hydrierung ohne Angriff auf leicht hydrogenolysierbare Gruppen (z. B. Nitro-alkene zu Nitro-alkanen)
3. Möglichkeit von bestimmten stereoselektiven und asymmetrischen Hydrierungen
4. Deuterierungen von Olefinen und Ketonen ohne Isotopenaustausch<sup>2</sup>

Diesen Vorteilen stehen folgende grundsätzliche Nachteile gegenüber:

1. Jeder Katalysator kann nur einmal verwendet werden
2. die Abtrennung des Katalysators von empfindlichen und nicht flüchtigen Hydrierungsprodukten ist oft nur auf chromatographischem Wege möglich

Auf Grund dieser Nachteile wurde der Einsatz fixierter Komplexe vorgeschlagen (z. B. Verwendung makromolekularer Liganden im Katalysatorkomplex<sup>3, 4</sup>, Aufziehen auf Träger<sup>5-10</sup>, Salzbildung mit polymeren Gegenionen und Umsetzung mit Ionenaustauschern<sup>11, 12</sup>). Diese heterogenisierten Hydrierungskomplexe haben i. a. ähnliche Aktivität

<sup>1</sup> vgl. A. I. BIRCH u. D. H. WILLIAMSON, Org. Reactions, Bd. 24, S. 4-186 (1976).

B.R. JAMES, *Homogenous Hydrogenation*, J. Wiley u. Sons, New York - London 1973.

R.E. HARMON, S. K. GUPTA u. D. I. BROWN, Chem. Reviews 1973, 21-52.

W. STROHMEIER, Fortschr. chem. Forsch. 25, 71 (1972).

<sup>2</sup> J. A. OSBORN, F. H. JARDINE, J. F. YOUNG u. G. WILKINSON, Soc. [A] 1966, 1711.

<sup>3</sup> DAS. 1800379 (1969), Mobil Oil Corp., Erf.: W.O. HAAG u. D.D. WHITEHURST; C.A. 72, 31192 (1969).

<sup>4</sup> J.P. COLLAMM, L.S. HEGEDUR, M.P. COOKE, J.R. NORTON, G. DOLCETTI u. D.N. MARQUARDT, Am. Soc. 94, 1789 (1972).

<sup>5</sup> T. KITAMURA, T. JOH u. N. HAGIHARA, Chem. Letters 1975, 203.

<sup>6</sup> L. HORNER u. H. ZIEGLER, A. 1976, 628.

<sup>7</sup> L. HORNER u. F. SCHUMACHER, A. 1976, 633.

<sup>8</sup> Y. NAKAMURA u. H. HIRAI, Chem. Letters 1975, 823.

<sup>9</sup> C.U. PITTMANN JUN., S.E. JACOBSON u. H. HIRAMOTO, Am. Soc. 97, 4774 (1975).

<sup>10</sup> A.S. BERENBLYUM, L.I. LAKHMAN, I.I. MOISEEF, E.D. RADCHENKO, I.V. KALECHITS u. M.L. KHIDEKEL, Izv. Akad. SSSR 1975, 1283, 1287; C.A. 83, 78688f. (1975).

<sup>11</sup> D.B.P. 1800380 (1969), Mobil Oil Corp., Erf. W.O. HAAG u. D.D. WHITEHURST; C.A. 71, 33823 (1969).

<sup>12</sup> K.G. ALLUM, R.D. HANCOCK, S. MCKENZIE u. R.C. PITKETHLY, Proc. 5th intern. Congress on Catalysis (Amsterdam) 1972.

Tab. 7: Katalysatoren für homogene Hydrierungen

Katalysator	empfohlen für	Druck (bar)	Temperatur (°C)	Solvens	Bemerkungen	Lit.
$Ti(C_5H_5)_2(CO)_2$	terminale Alkine aktivierte Alkene vgl. Tab. 20 (S. 66)	50	50–60	Hexan, Heptan	kein Angriff auf disubstituierte Alkine und nicht aktivierte Doppelbindungen. Ähnlich wirkt der lösL Ziegler-Katalysator $Ti(C_5H_5)_2Cl_2/Al(C_2H_5)_3$	1
$Cr(CO)_3 \cdot Solvens$	Polyene partiell vgl. Tab. 8 (S. 51)	30	160–175	Pentan, Hexan, Benzol, ohne	speziell 1,4-Addition an konjugierte Diene zu cis-Monoenen	2–8
$[(C_5H_5)Cr(CO)_3]_2$	Polyene partiell	90	70	Benzol	ähnlich $Cr(CO)_3$ . Solvens	9
$K_3[Co(CN)_5]$	konjugierte Diene zu Monoenen redukt. Aminierung von $\alpha$ -Oxo-carbonsäuren vgl. Tab. 9 (S. 52–54)	0,2–1 50–90	20–30 30–115	Wasser, Alkohole, Glycerin, Gemische	Ausbeuten gut, aktive Form $[CoH(CN)_5]^{3\ominus}$	
$Co_2(CO)_8$	stark subst. Alkene zu Alkanen $\alpha, \beta$ -unges.-Carbonyl-Verbindungen, Furane, Thiophene polycyclische Aromaten (partiell) vgl. Tab. 10 (S. 55)	200 ( $H_2 + CO$ ) 200–300 ( $H_2 + CO$ ) 150–180 ( $H_2 + CO$ )	300 120–180 60–250	Benzol, Hexan Benzol	Unter anderen Bedingungen Hydroformylierung bei schwach substituierten Alkenen. Aktive Form bei hohem $H_2$ -Druck $CoH(CO)_4$	10,11

<sup>1</sup> K. SONOGASHIRA u. N. HAGHARA, Bl. chem. Soc. Japan **39**, 1178 (1966).<sup>2</sup> E. N. FRANKEL, E. SELKE u. C. A. GLASS, Am. Soc. **90**, 2446 (1968).<sup>3</sup> E. N. FRANKEL, J. Org. Chem. **37**, 1549 (1972).<sup>4</sup> E. N. FRANKEL u. R. O. BUTTERFIELD, J. Org. Chem. **34**, 3930 (1969).<sup>5</sup> E. N. FRANKEL, E. SELKE u. C. A. GLASS, J. Org. Chem. **34**, 3936 (1969).<sup>6</sup> E. N. FRANKEL u. F. L. LITTLE, J. Am. Oil Chem. Soc. **46**, 256 (1969).<sup>7</sup> E. N. FRANKEL u. F. L. THOMAS, J. Am. Oil. Chem. Soc. **49**, 70 (1972).<sup>8</sup> E. N. FRANKEL, J. Catalysis **24**, 358 (1972).<sup>9</sup> A. MIYAKE u. H. KONDO, Ang. Ch. **80**, 663 (1968); engl.: **7**, 631.<sup>10</sup> I. WENDER, H. GREENFIELD u. M. ORCHIN, Am. Soc. **73**, 2656 (1951).<sup>11</sup> I. WENDER, H. W. STERNBERG, S. METHIN u. M. ORCHIN, Inorg. Synth. **5**, 190 (1957).

Tab. 5 (1. Fortsetzung)

Katalysator	empfohlen für	Druck (bar)	Temperatur (°C)	Solvens	Bemerkungen	Lit.
$\left[ \text{Ni} \left[ \text{OCOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \right]_2 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \right]$ (Löslicher Ziegler-Katalysator; ähnlich Carboxylat-, Alkanolat-, Acetylaceton- und $\pi$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> -Komplexe von Ti, Zr, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Ru, Co, Ni, Pd, Cu in Kombination mit Trialkyl-aluminium)	Aromaten und Heteroaromaten (partiell oder total) vgl. Tab. 21 (S. 67)	66	150–175	Hexan, Heptan	Vorsicht beim Umgang mit Al (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ! Für Aromaten-Hydrierung aktiver als Raney-Ni, kein Angriff auf Carbonyl-, Cyan-, Nitro-, Azo- und Ester-Gruppen.	<sup>1</sup>
RuCl <sub>2</sub> [P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> <sup>a</sup> bzw. RuHCl [P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>	Alkine zu Alkenen 1-Alkene (selektiv) Diene partiell vgl. Tab. 11 (S. 56)	1	20–25	Benzol Benzol/Athanol	kaum cis/trans- oder andere Isomerisierung, kaum Disproportionierung	<sup>4</sup>
RhCl <sub>3</sub> [P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> Wilkinson-Katalysator; ähnл. Rh(Ir)X[(YZ <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] X = Cl, Br, I, NO Y = P, As, Sb Z = Alkyl, Aryl Mit chiralen Komplexen asymmetrische Hydrierungen	Alkine zu Alkanen Di- und Polyene (selektiv), rel. Hydriergeschwindigkeiten s. Lit. <sup>5</sup> ) spezifische Deuterierungen und Tritierungen vgl. Tab. 12, 13 (S. 57, 59, 60)	1	20–40	Benzol, ev. Kosolventien (Alkohole, Phenole, Eisessig, Äthylacetat, DMF u. a.)	Bei Normalbedingungen kein Angriff auf Carbonyl-, Hydroxy-, Cyan-, Nitro-, Chlor-, Azo-, Äther- u. Ester-Gruppen. Oberhalb 60° Störungen (Dimerisierung des Katalysators oder Entaktivierung durch Nebenprodukte)	<sup>3</sup>

<sup>a</sup> Über Hydrierungen zahlreicher ungesättigter Aldehyden zu Alkoholen vgl. I. Tsun u. H. Suzuki, Chem. Lett. 1977, 1085.<sup>1</sup> S.J. LAPPORTE u. W.R. SCHUETT, J. Org. Chem. **28**, 1947 (1963).<sup>2</sup> M.F. SLOAN, A.S. MATLACK u. D.S. BRESLOW, Am. Soc. **85**, 4014 (1963).<sup>3</sup> E.F. LITVIN, A.K. FREIDLIN u. K.K. KARIMOV, Izv. Akad. SSSR 1972, 1853; C.A. **77**, 151382<sup>s</sup> (1972).<sup>4</sup> P.S. HALLMANN, B.R. McGARRY u. G. WILKINSON, Soc. [A] **1968**, 3143.

P.S. HALLMANN, D. EVANS, J.A. OSBORN, G. WILKINSON, Chem. Commun. 1967, 305.

I. JARDINE u. F.J. MCQUILLIN, Tetrahedron Letters 1968, 5189.

B.R. JAMES, L.D. MARKHAM u. D.K.W. WANG, Chem. Commun. 1974, 439.

<sup>5</sup> J.A. OSBORN, F.H. JARDINE, J.F. YOUNG u. G. WILKINSON, Soc. [A] **1966**, 1711.

Tab. 5 (2. Fortsetzung)

Katalysator	empfohlen für	Druck (bar)	Temperatur (°C)	Solvens	Bemerkungen	Lit.
RhCl <sub>3</sub> [P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>	Alkene zu Alkanen Aldehyde zu Alkoholen	50	milde Bedingungen 110	Benzol/ Äthanol		<sup>1</sup>
[RhCl(Py) <sub>2</sub> (DMF)]Cl	Absättigung von C,C-, C,N- und N,N-Doppelbindungen Ar-NO <sub>2</sub> → Ar-NH <sub>2</sub> Py → Piperidin Chinolin → 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin vgl. Tab. 16 (S. 62)	1	20	DMF (5% chirales Amid in 2-Äthoxy- äthanol, ev. bis 10% Wasser)	Mit chiralen Amiden asymmetrische Hy- drierungen	<sup>2</sup>
RhH[P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> bzw. [Rh(CO) <sub>2</sub> P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> 2C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	konjugierte Diene zu terminalen Alkenen z.B. 1,3-Butadien zu <i>I</i> -Buuen (60%) 1,3-Pentadien zu <i>I</i> -Penten (80%)	15	50–100	Cyclohexan	nur konjugierte Diene mit einer terminalen Doppelbindung 2,4-Hexadien reagiert nicht	<sup>3</sup>
IrCl(CO) <sub>2</sub> [P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (Vaska-Katalysator; statt Ir auch Rh, statt Cl auch Br oder J, statt C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> andere Liganden)	Alkene und aktivierte Alkine zu Alkanen vgl. Tab. 18 (S. 64)	1–2	60–80	Toluol, DMF, DMA	Disproportionierungen und <i>cis/trans</i> - Umlagerungen bei unvollständigen Hydrierungen, UV-Licht oder O <sub>2</sub> -Spuren erhöhen Aktivität	<sup>4–8</sup>

<sup>1</sup> J. A. OSBORN, G. WILKINSON u. J. F. YOUNG, Chem. Commun. 1965, 17.<sup>2</sup> P. ABLEY, I. JARDINE u. F. J. McQUILLIN, Soc. [C] 1971, 840.<sup>3</sup> G. F. PREGAGLIA, G. F. FERRARI, A. ANDRETTA, G. CAPARELLA, F. GENOVI u. R. UGO, J. Organomet. Chem. 70, 89 (1974).<sup>4</sup> L. VASKA u. J. W. DILUZIO, Am. Soc. 83, 2784 (1961).<sup>5</sup> K. VRIEZE, J. P. COLLMAN, C. T. SEARS u. M. KUBOTA, Inorg. Synth. 11, 101 (1968).<sup>6</sup> W. STROHMEIER u. T. ONODA, Z. Naturf. [B] 23, 1377 (1968).<sup>7</sup> P. B. CHOCK u. J. HALPERN, Am. Soc. 88, 3511 (1966).<sup>8</sup> L. VALLARINO, Soc. 1957, 2287.

Tab. 5 (3. Fortsetzung)

Katalysator	empfohlen für	Druck (bar)	Temperatur (°C)	Solvens	Bemerkungen	Lit.
$H_2IrCl_6 + P(OCH_3)_3$ Henbest-Katalysator (andere Ir-Quellen sind $Na_2IrCl_6$ , $IrCl_4$ oder $IrCl_3$ , statt $P(OCH_3)_3$ kann $P(OH)_3$ oder DMSO verwendet werden.	cyclische Ketone zu axialen Alkoholen vgl. Tab. 17 (S. 63)	1	Rückfluß kein Wasserstoff erforderlich	Isopropanol/ Wasser	Transferhydrierung, Stereoaktivität z. T. >95%, bei allen Varianten des Kata- lysators geringer	1
$\{IrH_2[P(C_6H_5)_3]_2$ $(Aceton)_2\}^\oplus [PF_6]^\ominus$	Butanal $\rightarrow$ Butanol	1	50	1,4-Dioxan		2
$\{MH_2[P(C_6H_5)_3]_2(Solvens)_2\}^\oplus$ $[PF_6]^\ominus$ bzw. $[ClO_4]^\ominus$ (M = Rh oder Ir, Solvens: Aceton, THF)	Alkine und Alkene zu Alkanen	1	25	Aceton, THF		2
$IrH_3[P(C_6H_5)_3]_3$	Butanal $\rightarrow$ Butanol	1	50	Eisessig	nicht aktivierte Alkene bleiben erhalten	3
$H_2PtCl_6/SnCl_2$ (ähnл. Katalysatoren aus $MX_2(YZ_3)_2$ und $M'X_2$ bzw. $M'X_4$ , wo M = Pt, Pd X = Cl, Br, I, CN u. ä. Y = P, As, Sb Z = Aryl, Alkyl M' = Si, Ge, Sn, Pb	Polyene zu Monoenen Alkene zu Alkanen vgl. Tab. 19 (S. 65)	1	20–50	Methanol, Iso- propanol, Eis- essig u. a.	schneller als Hydrie- rung erfolgt Isomeri- sierung; deshalb bei unvollständigen Hy- drierungen Isomeren- gemische	4

<sup>4</sup> Houben-Weyl, Bd. IV/1c<sup>1</sup> H. B. HENBEST U. T. R. B. MITCHELL, Soc. [C] **1970**, 785.<sup>2</sup> J. R. SHAPLEY, R. R. SCHROCK U. J. A. OSBORN, Am. Soc. **91**, 2816 (1969).<sup>3</sup> R. S. COFFEY, Chem. Commun. **1967**, 923.<sup>4</sup> R. D. CRAMER, E. L. JENNER, R. V. LINDSEY U. U. G. STOLBERG, Am. Soc. **85**, 1691 (1963).<sup>5</sup> H. ITATANI U. J. C. BAILAR, J. Am. Oil Chem. Soc. **44**, 147 (1967).  
<sup>6</sup> J. C. BAILAR U. H. ITATANI, Am. Soc. **89**, 1592 (1967).

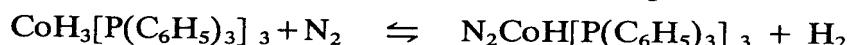
und Selektivität wie die nicht fixierten Komplexe, können aber von der hydrierten Lösung abfiltriert (bzw. abzentrifugiert) und erneut verwendet werden.

Nachteile, wie die bevorzugte Auslösung von Isomerisierungen, Decarbonylierungen bestimmter Substrate oder Lösungsmittel, Wärmeinstabilität, extrem hohe Empfindlichkeit gegen Sauerstoff usw., betreffen dagegen nur einzelne Katalysatoren, Detail-Untersuchungen stehen noch aus.

Über einige Homogenkatalysatoren informiert Tab. 7 (S. 46 ff.)<sup>1</sup>.

### $\beta$ ) Durchführung

Im allgemeinen verfährt man ähnlich wie bei den heterogen katalysierten Hydrierungen. Zu beachten ist jedoch die besondere Empfindlichkeit zahlreicher Homogen-Katalysatoren gegenüber Sauerstoff oder Feuchtigkeit; sie ist in Lösung besonders groß und erfordert daher sorgfältige Entgasung der Lösungsmittel und vollständigen Ausschluß von Luft. Eine Begasung mit Stickstoff<sup>2</sup> ist nicht immer zweckmäßig, da manche Komplexe mit Stickstoff zu weniger aktiven Hydrierungskatalysatoren reagieren<sup>3</sup>; z. B.:



In solchen Fällen kann Argon oder Helium durch das siedende Lösungsmittel geleitet werden, oder man gibt den Katalysator erst dann zur Hydrierlösung, nachdem letztere gründlich mit Wasserstoff begast wurde.

Schlecht aufzubewahrende Katalysatoren werden besser *in situ* hergestellt. Besondere Vorsicht ist beim Umgang mit Triäthyl-aluminium (zur Herstellung gelöster Ziegler-Katalysatoren) geboten, das man allerdings auch durch Grignard- oder Organo-lithium-Verbindungen ersetzen kann.

Die Isolierung flüchtiger Hydrierungsprodukte erfolgt am besten durch fraktionierte Destillation. In allen anderen Fällen zersetzt man die Organo-metall-Komplexe und trennt durch Chromatographie über Aluminiumoxid oder Kieselgel.

#### $\beta_1)$ Hydrierungen mit Tricarbonyl-chrom-Solvans-Komplexen

Die im Handel erhältlichen Tricarbonyl-chrom-Solvans-Komplexe (Benzol, Benzoesäure-methylester, Cycloheptadien, Toluol) sind gelbe bis rote Pulver, die außer dem Cycloheptadien-Komplex an der Luft stabil sind. Bemerkenswert ist ihre Fähigkeit, 1,3-Diene unter 1,4-Addition in *cis*-Monoene umzuwandeln. Nicht konjugierte Diene können nach der Isomerisierung analog hydriert werden (s. Tab. 8, S. 51).

#### $\beta_2)$ mit Kobalt-Katalysatoren

##### $\beta\beta_1)$ mit Kalium-pentacyano-kobaltat(II)

Kalium-pentacyanokobaltat(II) eignet sich zur selektiven Hydrierung konjugierter Diene zu Monoenen. Aktivierte Olefine und einige Stickstoff-Funktionen werden ebenfalls hydriert, Carbonyl-Verbindungen können sowohl reduziert als auch reduktiv aminiert werden. Man benutzt i. a. Katalysator-Konzentrationen von 0,2 M bei Wasserstoffdrucken von 0,2–1 atm und Temperaturen von 20–30° (bei schwierigen Hydrierungen bis 90°).

<sup>1</sup> Zahlreiche Hydrierungs-Komplexe sowie die Vorstufen zu deren *in-situ*-Herstellung bieten die Strem-Chemicals an, in der Bundesrepublik Deutschland repräsentiert durch die Ventron GmbH., Karlsruhe.

<sup>2</sup> vgl. ds. Handb., Bd. V/1a, S. 56.

<sup>3</sup> G. SPEIER u. L. MARKO, Inorg. chim. Acta 3, 126 (1969).

Tab. 8: Hydrierungen mit Tricarbonyl-chrom-Solvans-Katalysatoren

Substrat	Katalysator	Reaktionsbedingungen			Reaktionsprodukt	Literatur
		Lösungs-mittel	Tempe-ratur [°C]	Druck [bar]		
	(H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -COOCH <sub>3</sub> )Cr(CO) <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	175	30	2-Hexen + 3-Hexen cis- + trans-2-Penten	<sup>1</sup>
	[(H <sub>5</sub> C <sub>5</sub> )Cr(CO) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	70	90		<sup>2</sup>
	(H <sub>3</sub> C-CN) <sub>3</sub> Cr(CO) <sub>3</sub>	—	40	1,3	cis-2-Penten	<sup>3</sup>
	(H <sub>3</sub> C-CN) <sub>3</sub> Cr(CO) <sub>3</sub>	—	40	1,3		<sup>1</sup>
	(H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -COOCH <sub>3</sub> )Cr(CO) <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	160	30	cis-2-Hexen	<sup>1</sup>
	(H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -COOCH <sub>3</sub> )Cr(CO) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>3</sub> Cr(CO) <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	160	30	cis-3-Hexen	<sup>3</sup>
		—	40	1,3		<sup>3</sup>
	(H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -COOCH <sub>3</sub> )Cr(CO) <sub>3</sub> [(H <sub>5</sub> C <sub>5</sub> )Cr(CO) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	160 70	30 90	2-Methyl-2-penten 2-Methyl-2-penten + 4-Methyl-2-penten	<sup>1</sup> <sup>2</sup>
	(H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -COOCH <sub>3</sub> )Cr(CO) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	160	30 (D <sub>2</sub> )	Cyclohexen	<sup>1, 4</sup>
	[(H <sub>5</sub> C <sub>5</sub> )Cr(CO) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	70	90	Cyclohexen	<sup>2, 5</sup>
	(H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -COOCH <sub>3</sub> )Cr(CO) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	160	30	Cycloocten	<sup>1</sup>
	(H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -COOCH <sub>3</sub> )Cr(CO) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	160–175	30	Cyclohepten + 1,3-Cycloheptadien	<sup>4, 5</sup>
	[(H <sub>5</sub> C <sub>5</sub> )Cr(CO) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	70	90		<sup>2</sup>
	[(H <sub>5</sub> C <sub>5</sub> )Cr(CO) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	70	90	1,4-Cyclooctadien + 1,5-Cyclooctadien	<sup>2</sup>

**2-Hexensäure**<sup>6</sup>: 1 g (0,0089 Mol) Sorbinsäure, 0,36 g (0,009 Mol) Natriumhydroxid, 0,685 g Kaliumcyanid und 0,5 g Kobalt(II)-chlorid werden mit 25 ml Wasser in einen 100-ml-Autoklaven gegeben und bei 70° und 50 bar 8 Stdn. hydriert. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird mit 2 n Salzsäure angesäuert und wiederholt mit Äther extrahiert. Nach Trocknen der vereinten Extrakte wird das Lösungsmittel abgedampft, anschließend wird destilliert; Ausbeute: 0,6 g (60% d. Th.); Kp<sub>12</sub>: 101–102°.

#### Phenylalanin

a) aus 2-Hydroximino-3-phenyl-propansäure<sup>6</sup>: Zu einer Lösung von 0,37 g (0,0021 Mol) 2-Hydroximino-3-phenyl-propansäure und 0,082 g (0,0025 Mol) Natriumhydroxid in 25 ml Wasser gibt man 0,685 g (0,010 Mol) Kaliumcyanid. Man überführt das Gemisch in einen Autoklaven, gibt 0,5 g (0,0021 Mol) fein kristallines Kobalt(II)-chlorid dazu und verschließt den Autoklaven sofort. Bei 70° und einem Wasserstoffdruck von 50 bar ist die Reaktion nach 8 Stdn. beendet. Das Reaktionsgemisch ist homogen (Behandlung einer Probe mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in Salzsäure ergibt nur Spuren eines Hydrazons). Man dampft i. Vak. bis zur Trockne ein, löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser und filtriert. Das Filtrat gibt man über eine Ionenaustauschersäule mit Amberlit I. R. 120, die vorher mit 2 n Ammoniumhydroxid, Wasser, 2 n Salzsäure und schließlich wie-

<sup>1</sup> E. N. FRANKEL, J. Org. Chem. **37**, 1549 (1972); dort zahlreiche weitere Beispiele.

<sup>2</sup> E. N. FRANKEL u. R. O. BUTTERFIELD, J. Org. Chem. **34**, 3930 (1969).

<sup>3</sup> E. N. FRANKEL, E. SELKE u. C. A. GLASS, J. Org. Chem. **34**, 3936 (1969).

<sup>4</sup> M. A. SCHROEDER u. M. S. WRIGHTON, J. Organometal. Chem. **74**, C 29 (1974).

<sup>5</sup> A. MIYAKE u. H. KONDO, Ang. Ch. **80**, 663 (1968); engl.: **7**, 631.

<sup>6</sup> M. MURAKAMI, R. KAWAI u. K. SUZUKI, J. chem. Soc. Japan **36**, 763 (1963).

Tab. 9: Homogen katalysierte Hydrierung mit Pentacyano-kobaltat(II)

Substrat	Reaktionsbedingungen		Reaktionsprodukt	Literatur
	Temperatur [°C]	Druck [bar]		
<b>a) Partielle Hydrierung von C=C-Doppelbindungen</b>				
<chem>C=CH2</chem>	20	1	1- + 2-Buten	1-13
<chem>CC=CH2</chem>	20	1	2-Methyl-2-buten	1, 14-16
<chem>C1=CCCC1</chem>	20	1	Cyclopenten	3, 13, 15, 17, 18
<chem>C1=CCCCC1</chem>			Cyclohexen	14, 18
<chem>C1=CCCCC1</chem>			1-Methyl-cyclohexen + 3-Methyl-cyclohexen	2
<chem>C=Cc1ccccc1</chem>	20	1	Äthyl-benzol	14, 18
<chem>C=Cc1ccccc1O</chem>	20	1	3-Phenyl-propanol	13
<chem>C=Cc1ccccc1OC</chem>			1-Methoxy-1-phenyl-äthan	2
<chem>C=Cc1ccc(C#N)cc1</chem>			4-Äthyl-benzonitril	2
<chem>C=Cc1ccncc1</chem>	-	-	2-Äthyl-pyridin	2
<chem>C=CCC=O</chem>	25	1	Butanal	2
<chem>CC(=O)C(C)C</chem>	20-125	1-200	3-Oxo-2-methyl-butan	13

<sup>1</sup> J. KWIATEK u. J. K. SEYLER, Adv. Chem. Ser. **70**, 207 (1968).<sup>2</sup> J. KWIATEK, Catal. Rev. **1**, 37 (1967).<sup>3</sup> U.S.P. 3 009 969; DBP. 1 114 183 (1959), ICI, Erf.: M. S. SPENCER u. D. A. DOWDEN, C. A. **56**, 8558 (1962).<sup>4</sup> T. SUZUKI u. T. KWAN, J. chem. Soc. Japan **86**, 713 (1965).<sup>5</sup> M. G. BURNETT, P. J. CONOLLY u. C. KEMBALL, Soc. [A] **1968**, 991.<sup>6</sup> J. KWIATEK u. J. K. SEYLER, Proc. 8. Int. Koord. Chem., S. 308, Wien 1964.<sup>7</sup> J. KWIATEK u. J. K. SEYLER, J. Organometal. Chem. **3**, 421 (1965).<sup>8</sup> J. KWIATEK u. J. K. SEYLER, J. Organometal. Chem. **3**, 433 (1965).<sup>9</sup> T. SUZUKI u. T. KWAN, J. chem. Soc. Japan **86**, 1198 (1965).<sup>10</sup> T. SUZUKI u. T. KWAN, J. chem. Soc. Japan **88**, 440 (1967).<sup>11</sup> J. HALPERN u. L. Y. WONG, Am. Soc. **90**, 6665 (1968).<sup>12</sup> Jap. P. 7021084 (1970), Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd., Erf.: T. KWAN u. T. SUZUKI; C. A. **73**, 76629 (1970).<sup>13</sup> J. KWIATEK, I. L. MADOR u. J. Y. SEYLER, Adv. Chem. Ser. **37**, 201 (1963).<sup>14</sup> J. KWIATEK, I. L. MADOR u. J. Y. SEYLER, Am. Soc. **84**, 304 (1962).<sup>15</sup> T. SUZUKI u. T. KWAN, J. chem. Soc. Japan **86**, 1341 (1965).<sup>16</sup> Jap. P. 7021287 (1970), Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd., Erf.: T. SUGA u. T. SUZUKI; C. A. **73**, 76630 (1970).<sup>17</sup> G. PREGAGLIA, D. MORELLI, F. CONTI u. G. GREGORIO, Discuss. Faraday Soc. **46**, 110 (1968).<sup>18</sup> W. STROHMEIER u. N. IGLAUER, Z. physik. Chem. **61**, 29 (1968).

Tab. 9 (1. Fortsetzung)

Substrat	Reaktionsbedingungen		Reaktionsprodukt	Literatur
	Temperatur [°C]	Druck [bar]		
	0–125	1–70	Hydrochinon	1, 2
	25	1	2-Methyl-propansäure	3–7
	20–70	50	3-Phenyl-propansäure	1, 3, 7–9
	20 70	50 50	Fumarsäure Bernsteinsäure	9, 10 9, 10
	—	—	2-Butensäure-nitril	1
<b>b) Reduktion von C=Y-, N-N- und C-O-Bindungen</b>				
	0–125	1–70	Benzylalkohol	4, 7
	—	—	3-Oxo-butanol-(2)	11
	25	1	Benzoin	3
	25	1	3-Hydroxy-indol	12, 1
	40–70	50	Aminomethyl-cyclohexan	13
	40	50	Alanin	14–17

<sup>1</sup> J. KWIATEK, Catal. Rev. **1**, 37 (1967).<sup>2</sup> US.P. 3 185 727 (1965), National Distillers and Chemical, Corp. Erf.: J. KWIATEK u. I. L. MADOR; C.A. **63**, 2900 (1965).<sup>3</sup> J. KWIATEK, I. L. MADOR u. J. Y. SEYLER, Am. Soc. **84**, 304 (1962).<sup>4</sup> US.P. 3 205 217 (1965), Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Erf.: J. KWIATEK u. I. L. MADOR; C.A., **63**, 17978 (1965).<sup>5</sup> A. A. VLCEK u. J. HANZLIK, Inorg. Chem. **6**, 2053 (1967).<sup>6</sup> J. HANZLIK u. A. A. VLCEK, Inorg. Chem. **8**, 669 (1969).<sup>7</sup> J. KWIATEK, I. L. MADOR u. J. Y. SEYLER, Adv. Chem. Ser. **37**; Am. Soc. **1963**, 201.<sup>8</sup> L. SIMANDI u. F. NAGY, Proc. Symp. Coord. Chem. Tihany, Ungarn, 1964, Akademiai, Kiado, Budapest 1965, S. 83.<sup>9</sup> Jap. P. 21974 (1965), Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Erf.: M. MURAKAMI, K. SUZUKI, H. ITATANI, M. KYO u. S. SENOH; C.A. **64**, 4945 (1966).<sup>10</sup> M. MURAKAMI, K. SUZUKI u. J. KANG, J. chem. Soc. Japan **83**, 1226 (1962).<sup>11</sup> W. STROHMEIER u. N. IGLAUER, Z. phys. Chem. **61**, 29 (1968).<sup>12</sup> M. IGUCHI, J. chem. Soc. Japan **63**, 634, 1752 (1942).<sup>13</sup> M. MURAKAMI, K. SUZUKI, M. FUJISHIGE u. J. KANG, J. chem. Soc. Japan **85**, 235 (1964).<sup>14</sup> M. MURAKAMI u. J. KANG, Bl. chem. Soc. Japan **36**, 763 (1963).<sup>15</sup> Jap. P. 21058 (1963), Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Erf.: M. MURAKAMI, K. SUZUKI, H. ITATANI, M. KYO u. S. SENOH; C.A. **60**, 3093 (1964).<sup>16</sup> M. MURAKAMI u. J. KANG, Bl. chem. Soc. Japan **35**, 1243 (1962).<sup>17</sup> Jap. P. 17 306 (1963), Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Erf.: M. MURAKAMI, K. SUZUKI, M. ITAYA, M. KYO u. S. SENOH; C.A. **60**, 3092 (1964).

Tab. 9 (2. Fortsetzung)

Substrat	Reaktionsbedingungen		Reaktionsprodukt	Literatur	
	Temperatur [°C]	Druck [bar]			
	+ NH <sub>3</sub>	40	50	2-Amino-1,2-diphenyl-äthanol + 1,2-Diamino-1,2-diphenyl-äthan	<sup>1</sup>
(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> C=NOH		70	50	Isopropylamin	<sup>2</sup>
	NOH	30-100	50-100	Phenylalanin	<sup>2, 3</sup>
		70-90	30	Azobenzol + Hydrazobenzol + Anilin	<sup>4</sup>
		25	1	2,2'-Dimethyl-azoxybenzol + 2,2'-Dimethyl-azobenzol	<sup>5</sup>
				Diphenyl-amin	<sup>6</sup>
		25	1	Hydrazobenzol	<sup>5</sup>
		25	1	Cyclohexanol	<sup>7</sup>
		25	1	2-Phenyl-äthanol	<sup>7</sup>

der mit Wasser gewaschen wurde, bis das Eluat halogenfrei war. Die Aminosäure wird mit 2 n Ammoniumhydroxid eluiert und der Ammoniak-Überschuß durch Eindampfen i. Vak. entfernt; Ausbeute: 0,28 g (82% d. Th.); F: 267-270° (Zers.) (aus Wasser).

b) aus 2-Oxo-3-phenyl-propansäure<sup>8</sup>: Eine Lösung von 1 g (0,0061 Mol) 2-Oxo-3-phenyl-propan-säure, 0,685 g (0,0105 Mol) Kaliumcyanid und 0,5 g (0,0021 Mol) Kobalt(II)-chlorid in 6% Ammoniumhydroxid wird wie oben hydriert. Die Reaktion ist bei 40° und 50 bar nach 8 Std. beendet. Die abgekühlte Lösung wird mit Schwefelwasserstoff behandelt (zur Entfernung von Kobalt-Ionen), i. Vak. eingedampft und wie oben aufgearbeitet; Ausbeute: 0,856 g (86% d. Th.).

Ersetzt man Ammonium- durch Natriumhydroxid und Kobalt(II)-chlorid durch Chloro-pentammin-kobalt(III)-chlorid, verläuft die reduktive Aminierung ähnlich (70°, 50 bar, 5 Std.) (94% d. Th.).

Weitere Beispiele s. Tab. 9 (S. 51ff.).

<sup>1</sup> M. MURAKAMI, K. SUZUKI u. J. KANG, J. chem. Soc. Japan, **83**, 1226 (1962).

<sup>2</sup> M. MURAKAMI u. J. KANG, Bl. chem. Soc. Japan **36**, 763 (1963).

<sup>3</sup> J. KANG, J. chem. Soc. Japan **84**, 56 (1963).

<sup>4</sup> M. MURAKAMI, R. KAWAI u. K. SUZUKI, J. chem. Soc. Japan **84**, 669 (1963).

<sup>5</sup> J. KWIAŁEK, I. L. MADOR u. J. Y. SEYLER, Adv. Chem. Ser. **37**, 201 (1963).

<sup>6</sup> J. KWIAŁEK, Catal. Rev. **1**, 37 (1967).

<sup>7</sup> J. KWIAŁEK, I. L. MADOR u. J. Y. SEYLER, Am. Soc., **84**, 304 (1962).

<sup>8</sup> M. MURAKAMI, R. KAWAI u. K. SUZUKI, J. chem. Soc. Japan **36**, 763 (1963).

Tab. 10: Hydrierungen aromatischer Systeme mit Octacarbonyl-dikobalt

Substrat	Reaktionsbedingungen			Reaktionsprodukt	Ausbeute [% d. Th.]	Literatur
	Lösungs-mittel	Tempe-ratur [°C]	Druck [bar]			
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	180	210, 250 (H <sub>2</sub> + CO)	Tetrahydrothiophen	66	<sup>1,2</sup>
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	180	250 (H <sub>2</sub> + CO)	2-Methyl-thiophen + 2-Methyl-tetrahydrothiophen	24	<sup>2</sup>
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	180	250 (H <sub>2</sub> + CO)	2-Äthyl-tetrahydrothiophen	57	<sup>2</sup>
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	180	250 (H <sub>2</sub> + CO)	2-Äthyl-tetrahydrothiophen + 2-Äthyl-tetralin	82	<sup>2</sup>
	-		230 (H <sub>2</sub> + CO)	2-Methyl-tetralin + 6-Methyl-tetralin	52	<sup>2</sup>
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	200	230 (H <sub>2</sub> + CO)	2,2,2,3,4,5-hexahydroacenaphthylene	26	<sup>3</sup>
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	135, 150	200 (H <sub>2</sub> + CO)	9,10-Dihydro-anthracen	43	<sup>3</sup>
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	150	200 (H <sub>2</sub> + CO)	9,10-Dimethyl-9,10-dihydro-anthracen	45	<sup>3</sup>
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	150–200	200–240 (H <sub>2</sub> + CO)	4,5-Dihydro-pyren	99	<sup>3,4</sup>
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	150	230 (H <sub>2</sub> + CO)	5,6-Dihydro-chrysene	72	<sup>3</sup>
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	150	200 (H <sub>2</sub> + CO)	1,2,3,10,11,12-Hexahydro-perylene	4	<sup>3</sup>

$\beta\beta_2$ ) mit Octacarbonyl-dikobalt<sup>5</sup> (Herstellung<sup>6–10</sup>)

Octacarbonyl-dikobalt ist giftig, lufempfindlich und nur in einer Kohlenoxid-Atmosphäre stabil. Es dient zur Partialhydrierung von Aromaten bzw. Heteroaromaten, wobei funktionelle Gruppen mithydiert werden.

<sup>1</sup> I. WENDER, R. LEVIN u. M. ORCHIN, Am. Soc. **72**, 4375 (1950).

<sup>2</sup> H. GREENFIELD, S. METLIN, M. ORCHIN u. I. WENDER, J. Org. Chem. **23**, 1054 (1958); dort zahlreiche weitere Beispiele.

<sup>3</sup> S. FRIEDMANN, S. METLIN, A. SVEDI u. I. WENDER, J. Org. Chem. **24**, 1287 (1959); dort zahlreiche weitere Beispiele.

<sup>4</sup> P. D. TAYLOR u. M. ORCHIN, J. Org. Chem. **37**, 3913 (1972).

<sup>5</sup> Erhältlich bei Ventron G.m.b.H., Karlsruhe.

<sup>6</sup> I. WENDER, H. GREENFIELD u. M. ORCHIN, Am. Soc. **73**, 2656 (1951).

<sup>7</sup> I. WENDER, H. W. STERNBERG, S. METLIN u. M. ORCHIN, Inorg. Synth. **5**, 190 (1957).

<sup>8</sup> L. KIRCH u. M. ORCHIN, Am. Soc. **80**, 4428 (1958).

<sup>9</sup> H. W. STERNBERG, I. WENDER u. M. ORCHIN, Inorg. Synth. **5**, 192 (1957).

<sup>10</sup> P. GILMONT u. A. A. BLANCHARD, Inorg. Synth. **2**, 238 (1946).

**5,12-Dihydro-naphthacen<sup>1</sup>:** Eine Lösung von 2,8 g (0,012 Mol) Naphthacen und 2 mg Octacarbonyl-dikobalt in 85 ml Benzol wird in einen 200-ml-Stahlautoklaven gegeben. Dann drückt man Synthesegas (Wasserstoff/Kohlenmonoxid 1 : 1) bis zu einem Druck von 200 bar auf, erhitzt unter Schütteln oder Röhren (90 Min., 140°) und hält die Temp. 5 Stdn. konstant. Dann lässt man abkühlen und den Überdruck in die Atmosphäre entweichen. Man dampft das Benzol i. Vak. ab und löst in Toluol. Die Lösung wird 24 Stdn. unter Rückflußkühlung gekocht, wodurch der Katalysator vollständig zersetzt wird. Man filtriert und dampft das Toluol i. Vak. ab. Den Rückstand löst man in Petroläther ( $K_p$ : 60–80°) und chromatographiert über Aluminiumoxid unter Verwendung von Petroläther, Benzol, Chloroform und Äthanol als Elutionsmittel.

Von zwei Hauptfraktionen besteht eine aus unverändertem Naphthacen (30% d. Th.), die zweite aus 5,12-Dihydro-naphthacen (2,0 g; 70% d. Th.) (F: 209–210°).

### $\beta_3)$ mit Tris-[triphenylphosphin]-ruthenium(II)-dichlorid<sup>2</sup>

Mit diesem Katalysator werden in Gegenwart von Basen (Äthanol, Triäthylamin), die die Bildung des katalytisch aktiven Hydrido-tris-[triphenylphosphin]-ruthenium(II)-chlorid {RuHCl[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>} beschleunigen<sup>3–5</sup>, bevorzugt C–C-Mehrfachbindungen unter Erhalt anderer funktioneller Gruppen hydriert. Terminale Alkene lassen sich selektiv hydrieren. Isomerisierungen werden kaum beobachtet, Disproportionierungen von Cyclohexadienen finden nicht statt. Erst bei höherer Temperatur (80–140°) werden auch Carbonyl-Gruppen hydriert<sup>6</sup>. Der Katalysator wird im Handel in Form eines braunschwarzen, luftbeständigen Pulvers angeboten und ist mäßig löslich in warmem Chloroform, Aceton, Benzol bzw. Essigsäureäthylester. Es bilden sich gelbbraune Lösungen, die sich bei Luftberührung grün färben.

**Tris-[triphenylphosphin]-ruthenium(II)-dichlorid<sup>2</sup>:** Man löst 1 g (3,8 mMol) Ruthenium(III)-chlorid-Trihydrat in 250 ml Methanol und erwärmt die Lösung 5 Min. unter Stickstoff unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen fügt man 6 g (22,9 mMol) Triphenylphosphin dazu und kocht weitere 3 Stdn. unter Rückfluß. Der Komplex fällt aus

Tab. 11: Hydrierungen mit Tris-[triphenylphosphin]- (a) bzw. Hydrido-tris-[triphenylphosphin]-ruthenium(II)-chlorid (b)

Substrat	Reaktionsbedingungen				Reaktionsprodukt	Literatur
	Lösungsmittel	Katalysator	Temperatur [°C]	Druck [bar]		
R <sup>1</sup> —C≡C—R <sup>2</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	a	20	1	cis-Alkene	7
HC≡C—C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	a	25	1 (D <sub>2</sub> )	Heptan	8
H <sub>3</sub> C—CO—O—CH <sub>2</sub> —C≡C—CH <sub>2</sub> —O—CO—CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	a	20	1	1,4-Diacetoxy-cis-2-butene	7
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	a	20	1	Hexan	7
HO—CH <sub>2</sub> —CH=CH—CH <sub>2</sub> —OH	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	a	20	1	1,4-Butandiol	7
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	b	20	1	Bicyclo[2.2.1]heptan	5
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	b	25	1	4-Ethyl-cyclohexen (85% d. Th.)	3

<sup>1</sup> S. FRIEDMAN, S. METLIN, A. SVEDI u. I. WENDER, J. Org. Chem. **24**, 1287 (1959).

<sup>2</sup> P. S. HALLMAN, T. A. STEPHENSON u. G. WILKINSON, Inorg. Synth. **12**, 237 (1970).

<sup>3</sup> P. S. HALLMAN, B. R. MCGARRY u. G. WILKINSON, Soc. [A] **1968**, 3143.

<sup>4</sup> P. S. HALLMAN, D. EVANS, J. A. OSBORN u. G. WILKINSON, Chem. Commun. **1967**, 305.

<sup>5</sup> I. JARDINE u. F. J. MCQUILLIN, Tetrahedron Letters **1968**, 5189.

<sup>6</sup> A. K. FREIDLIN, V. Z. SHARF, V. N. KRUTII u. S. L. SHCHERBAKOVA, Ž. Org. Chim. **8**, 979 (1972); C. A. **77**, 61310 (1972).

<sup>7</sup> E. F. LITVIN, A. K. FREIDLIN u. K. K. KARIMOV, Izv. Akad. SSSR **1972**, 1853; C. A. **77**, 15 138 (1972).

<sup>8</sup> W. M. MOREAU u. K. WEISS, Nature **208**, 1203 (1965).

der heißen Lösung in glänzenden schwarzen Kristallen aus. Nach dem Abkühlen wird er unter Stickstoff abfiltriert, mehrfach mit entgastem Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet; Ausbeute: 2,7 g (74% d. Th., ber. auf Ruthenium); F: 132–134°.

**3,17-Dioxo-androsten-(4)<sup>1</sup>:** 500 mg 3,17-Dioxo-androstadien-(1,4) werden mit 50 mg (0,052 mMol) Tris-[triphenylphosphin]-ruthenium(II)-chlorid und 5,3 mg (0,052 mMol) Triäthylamin in 10 ml Benzol bei 40° und 130 bar 8 Stdn. hydriert. Die hydrierte Lösung gibt man auf eine Aluminiumoxid-Säule und eluiert mit Benzol/Äther. Nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleiben 498 mg eines festen Rückstandes, der aus Aceton/Hexan umkristallisiert wird; Ausbeute: 447 mg (89% d. Th.; 98% oig); F: 169,5–170°.

#### *β<sub>4</sub>) mit Rhodium-Katalysatoren*

##### *ββ<sub>1</sub>) mit Tris-[triphenylphosphin]-rhodium(I)-chlorid (Wilkinson-Katalysator)<sup>2</sup>*

Bei Hydrierungen mit Tris-[triphenylphosphin]-rhodium(I)-chlorid unter Normaldruck verwendet man Reaktionsgefäße mit einem gebogenen, in einem Schliff drehbaren Ansatz (für den festen Katalysator) und einem zweiten Ansatz zum Evakuieren oder Begasen. Die Zugabe der Substrat-Lösung erfolgt durch einen Tropftrichter mit Druckausgleich oder ein Septum mittels einer Syringe. Für eine gute Phasenvermischung wird ein seitlich montierter Magnetrührer empfohlen, der den Rührstab so fixiert, daß sein Drehpunkt sich in der Phasengrenze Gas-Flüssigkeit befindet (Glaslamellen s. Abb. 2, S. 35, sind wahrscheinlich ebenso wirksam).

Der Katalysator wird unter Argon in den drehbaren Seitenarm des Hydriergefäßes eingewogen und dann an das mit Argon gespülte Hydriergefäß angesetzt. Man läßt das Lösungsmittel zufließen und stellt durch 3–5faches Evakuieren und Begasen eine reine Wasserstoff-Atmosphäre her. Anschließend schüttet man den Katalysator in das Gefäß und röhrt, bis er sich mit fahlgelber Farbe aufgelöst hat. Nach Stoppen des Rührers wird die ebenfalls entgaste Lösung des Substrats zugegeben. Die Lösung färbt sich dunkelbraun, nimmt aber erst Wasserstoff auf, wenn man den Rührer wieder anstellt.

Soll bei 2–3 bar hydriert werden, so sollte man eine Mitteldruck- (z. B. Parr-) Apparatur verwenden. Da diese keine drehbaren Seitenarme besitzt, muß zunächst eine Lösung von Katalysator und Substrat unter Argon hergestellt werden.

Der Wilkinson-Katalysator wird i. a. zur Hydrierung von C=C-Doppelbindungen eingesetzt (heterofunktionelle Gruppen werden nicht hydriert); dabei muß mit folgenden Störungen gerechnet werden:

- ① Zu drastische Reaktionsbedingungen: Entaktivierung des Katalysators. Infolge Chlorhydrogenolyse entsteht Dichloro-hydrido-tris-[triphenylphosphin]-rhodium und infolge Decarbonylierung von Allyl-alkohol, Estern, DMF oder 1,4-Dioxan Carbonyl-chloro-tris-[triphenylphosphin]-rhodium
- ② Stark komplexierende Lösungsmittel (Pyridin, DMSO, Acetonitril): Entaktivierung des Katalysators infolge Ligandenaustausch
- ③ Werden bei Carbonyl-Hydrierungen Alkohole als Kosolventien benutzt, so entstehen Ketale
- ④ Substrat-Isomerisierungen und unspezifische Hydrierungen durch nicht entfernte Sauerstoffspuren
- ⑤ Dimerisierung des Katalysators unter Aktivitätsverlust bei Temperaturen > 60°

**Wilkinson-Katalysator:** Zu einer Lösung von 12 g frisch umkristallisiertem Triphenylphosphin (6 Mol Überschuß) in 350 ml heißem Äthanol gibt man eine Lösung von 2 g Rhodium(III)-chlorid-Trihydrat in 70 ml heißem Äthanol und erhitzt 30 Min. zum Rückfluß. Dann wird heiß filtriert und abgekühlt. Der in burgunderroten Kristallen ausfallende Komplex wird mit 50 ml entgastem Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet; Ausbeute: 6,25 g [88% d. Th., ber. auf Rhodium(III)-chlorid]; F: 157–158°.

**3-Oxo-cholest-4-en-(4)<sup>3, 4</sup>:** 1,5 g 3-Oxo-cholestadien-(1,4) werden mit 0,7 g Wilkinson-Katalysator in 75 ml Benzol bei Normalbedingungen hydriert. Nach 4–5 Stdn. ist die Wasserstoff-Aufnahme beendet. Man dampft i. Vak. zur Trockne ein und kocht den Rückstand mit Petroläther (Kp: 60–80°) am Rückfluß, damit sich der Katalysator zersetzt. Die erhaltene Suspension wird heiß filtriert, der Rückstand 3mal mit je 20 ml heißem Petroläther und 1mal mit Diäthyläther gewaschen. Nach Eindampfen von Filtrat und Waschflüssigkeiten i. Vak. hinterbleiben 1,5 g (100% d. Th.), die an Kieselgel (DC) mit Chloroform als mobile Phase chromatographiert werden.

Bei der Reduktion mit Tritium wird 1,2-Ditritium-3-oxo-cholest-4-en-(4) erhalten<sup>3, 4</sup>.

<sup>1</sup> S. NISHIMURA, T. ICHINO, A. AKIMOTO u. T. TSUNEDA, Bl. chem. Soc. Japan **46**, 279 (1973);  
S. NISHIMURA u. K. TSUNEDA, Bl. chem. Soc. Japan **42**, 852 (1969); C.A. **71**, 50325 (1969).

<sup>2</sup> J. A. OSBORN, F. H. JARDINE, J. F. YOUNG u. G. WILKINSON, Soc. [A] **1966**, 1711.

<sup>3</sup> D. E. M. LAWSON, B. PELC, P. A. BELL, P. W. WILSON u. KODICEK, Biochem. J. **121**, 673 (1971).

<sup>4</sup> B. PELC u. E. KODICEK, Soc. [C] **1971**, 3415.

Tab. 12: Hydrierungen mit Tris-[triphenylphosphin]-rhodium(I)chlorid a)

Substrat	Solvans	Reaktionsprodukt	Ausbeute [% d. Th.]	Litera- tur
<b>a) bei 20–60°/1–7 bar/12–18 Stdn.</b>				
<chem>H5C6-CH=CH-COOH</chem>	Benzol/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	<i>3-Phenyl-propansäure</i>	85	1–3
<chem>CC(C6=CC=C)C(=O)C6=CC=CC(=O)C6</chem>	Benzol	<i>3-(4-Methyl-phenyl)-propansäure</i>	90	2, 4
<chem>CC(C6=CC=C)C(=O)C6=CC=C</chem>	Benzol	<i>2,3-Diphenyl-propansäure</i>	85	2
<chem>CC(=O)C(C(=O)C)C</chem> bzw. <chem>CC(=O)C=C</chem>	Benzol	<i>Methyl-bernsteinsäure</i>	92 (90)	2, 4
<chem>H5C6-CH=CH-COOC2H5</chem>	Benzol	<i>3-Phenyl-propansäure-äthylester</i>	93	2
<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(cc1)C=CH-C(=O)N</chem>	Benzol/Äthanol 1:1	<i>2-Nitro-1-(4-nitro-phenyl)-äthan</i> (F: 97–98°)	60	2
<chem>H5C6-CH=CH-CN</chem>	Benzol/Äthanol 1:1	<i>3-Phenyl-propansäure-nitril</i>	86	2
<chem>H5C6-CH=CH-CO-CH3</chem>	Benzol/Äthanol 1:1	<i>3-Oxo-1-phenyl-butan</i>	80	2
<chem>H5C6-CH=CH-CHO</chem>	abs. Äthanol	<i>3-Phenyl-propanal (60%)</i> + Äthyl-benzol (40%)	70	2
<b>b) bei 20°</b>				
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	 <i>8,9-Dihydro-carvon</i>	~ 100	5
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	 <i>2,3-Dihydro-juglon</i>		6
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	 <i>13<sup>14</sup>-Dihydro-eremophilone</i>	94	7
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	 <i>Dihydrosantonin</i>		8

<sup>1</sup> J. F. BIELLMANN u. H. LIESENFELT, C. r. **263**, 251 (1966).<sup>2</sup> R. E. HARMON, J. L. PARSONS, D. W. COOKE, S. K. GUPTA u. J. SCHORLENBERG, J. Org. Chem. **34**, 3684 (1969).<sup>3</sup> U.S.P. 3 489 786 (1964), Shell Oil Co., Erf.: K. C. DEWHIRST; C. A. **72**, 89 833 (1970).<sup>4</sup> R. E. HARMON, J. L. PARSONS u. S. K. GUPTA, Chem. Commun. **1969**, 1365.<sup>5</sup> A. J. BIRCH u. K. A. M. WALKER, Soc. [C] **1966**, 1894.<sup>6</sup> A. J. BIRCH u. K. A. M. WALKER, Tetrahedron Letters **1967**, 3457.<sup>7</sup> M. BROWN u. L. W. PISZKIEWICZ, J. Org. Chem. **32**, 2013 (1967).<sup>8</sup> J. J. SIMS, V. K. HONWARD u. L. H. SELMAN, Tetrahedron Letters **1969**, 2755.J. F. BIELLMAN u. M. J. JUNG, Am. Soc. **90**, 1673 (1968).

Tab. 12 (Fortsetzung)

Substrat	Solvans	Produkt	Ausbeute [% d. Th.]	Literatur
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	 Griseofulvin		<sup>1</sup>
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		77 (F: 164–164,5°)	<sup>2</sup>
	Aceton		35–40	<sup>3</sup>
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> / CH <sub>3</sub> OH, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		85	<sup>3, 4</sup>
	CH <sub>3</sub> OH, 40°, 100 bar		71 (99,5% Reinh.)	<sup>5</sup>

Auf analoge Weise werden u.a. erhalten:

3-Oxo-ergostadien-(4,22) 65% d. Th.  
1,2-Ditritium-3-oxo-ergostadien-(4,22) 70% d. Th.

Weitere Hydrierungen mit dem Wilkinson-Katalysator sind in Tab. 12 zusammengestellt. Mit den folgenden Olefinen wurde keine Hydrierung beobachtet<sup>6</sup>:

2,3-Diphenyl-propensäure-1-mentylester  
2,3-Diphenyl-acrylnitril  
3-Phenyl-propenal

2-Methyl-3-phenyl-propenal  
3-(4-Dimethylamino-phenyl)-propenal

<sup>1</sup> A. J. BIRCH u. K. A. M. WALKER, Austral. J. Chem. **24**, 513 (1971).

<sup>2</sup> A. J. BIRCH u. K. A. M. WALKER, Soc. [C] **1966**, 1894.

<sup>3</sup> W. VÖELTER u. C. DJERASSI, B. **101**, 58 (1968).

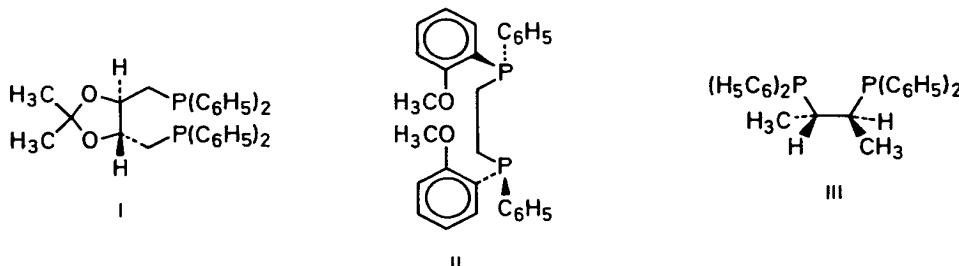
<sup>4</sup> C. DJERASSI u. J. GRUTZWILLER, Am. Soc. **88**, 4537 (1966).

<sup>5</sup> DAS. 2 308 227 (1974), Aukerfarm Sp.p.A., Erf.: R. BROGGI u. G. COTTI; C. A. **79**, 136 908 (1973).

<sup>6</sup> R. E. HARMON, J. L. PARSONS, D. W. COOKE, S. K. GUPTA u. J. SCHOOLENBERG, J. Org. Chem. **34**, 3684 (1969).

$\beta\beta_2)$  mit chiralen Rhodium-Komplexen

Mit chiralen Rhodium-Komplexen lassen sich asymmetrische Hydrierungen von ungesättigten Ketonen zu gesättigten Ketonen bzw. von 2-Amino-2-alkensäuren zu Aminosäuren durchführen. Zur Herstellung asymmetrischer Rhodium-Komplexe werden u.a. folgende Verbindungen eingesetzt,



wobei das Bis-phosphin III nur eine einzige chirale Konformation mit Rhodium einzugehen vermag.

**(trans-4,5-Bis-[diphenylphosphinyl-methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan)-rhodium-Komplexe<sup>1, 2</sup>:**

Bis-[cycloocten]-rhodium(I)-chlorid: 2 g Rhodium(III)-chlorid-Hydrat werden in einem sauerstoff-freien Gemisch aus 40 ml Isopropanol und 10 ml Wasser gelöst. Dann fügt man 6 ml Cycloocten hinzu und röhrt die Lösung 15 Min. unter Stickstoff. Nach Verschließen des Reaktionsgefäßes lässt man 5 Tage bei 20° stehen. Die entstandenen rötlich braunen Kristalle werden auf einem Filter gesammelt, mit Äthanol gewaschen, i. Vak. getrocknet und bei -5° unter Stickstoff gelagert; Ausbeute: 2 g (74% d. Th.).

(trans-4,5-Bis-[diphenylphosphinyl-methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan)-rhodium-Komplex: Zu einer Lösung von 1 g (3 mMol) Bis-[cycloocten]-rhodium(I)-chlorid in Benzol gibt man unter Argon 1,5 g (3 mMol) trans-4,5-Bis-[diphenylphosphinyl-methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (DIOP, I) und röhrt 15 Min.

**Hydrierung<sup>3</sup>:** Man beschickt das Hydriergefäß zunächst mit dem Substrat, begast mit Wasserstoff und löst in Äthanol. Erst dann gibt man mit einer Syringe die benzolische Lösung des Katalysators hinzu, wobei jeder Kontakt mit Luft vermieden werden muß. Das Verhältnis Äthanol/Benzol soll (2-4)/1 sein.

Man hydriert unter Normalbedingungen und dampft nach Beendigung der Wasserstoff-Aufnahme zur Trockne ein.

Die Isolierung einer asymmetrischen N-Acyldiaminsäure erfolgt durch Filtration oder DC (vgl. Tab. 13, 14, S. 61).

 $\beta\beta_3)$  mit Rhodium-Borhydrid-Komplexen

Rhodium-Borhydrid-Komplexe werden zur Hydrierung von C=C-, C=N-Bindungen und Nitro-Verbindungen eingesetzt.

**Rhodium-Borhydrid-Komplex:**

**Methode ①**: Rhodium(III)-chlorid wird mit Pyridin in Äthanol unter Rückfluß erhitzt. Beim Eindampfen i. Vak. fällt Tris-[pyridin]-rhodium(III)-chlorid (gelbe Kristalle) aus<sup>4</sup>.

Zur gesättigten Lösung von Tris-[pyridin]-rhodium(III)-chlorid in DMF wird Natriumboranat gegeben. Durch Zugabe von Diäthyläther fällt ein Niederschlag der Zusammensetzung



aus, der aus Chloroform umkristallisiert wird (der dunkelrote Komplex ist luftbeständig).

**Methode ②**: Zu einer warmen Lösung von Tris-[pyridin]-rhodium(III)-chlorid in DMF gibt man unter Wasserstoff-Atmosphäre fein gepulvertes Natriumboranat<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> A. VAN DER ENT u. A. L. ONDERDELIJNEN, Inorg. Synth. **14**, 93 (1973).

<sup>2</sup> A. S. HUSSEY u. J. TAKEUCHI, J. Org. Chem. **35**, 643 (1970).

<sup>3</sup> H. B. KAGAN u. T. P. DANG, Am. Soc. **94**, 6429 (1972).

<sup>4</sup> P. ABLEY, I. JARDINE u. F. J. MCQUILLIN, Soc. [C] **1971**, 840.

<sup>5</sup> P. ABLEY u. F. J. MCQUILLIN, Soc. [C] **1971**, 844.

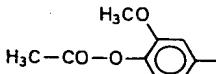
Tab. 13: Asymmetrische Hydrierung von Acrylsäure-Derivaten mit chiralen Rhodium-Komplexen {in situ hergestellt aus Bis-[cycloocten]-rhodium(I)-chlorid und 4,5-Bis-[diphenyl-phosphinyl-methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (DIOP), eine Auswahl}<sup>1-2</sup>



$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$	Propansäure bzw. -Derivat	opt. Ausbeute (%)
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OH	2-Phenyl-propansäure	63
	NH-CO-CH <sub>3</sub>	OH	2-Acetylamino-propansäure	73
	NH-CO-CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	2-Acetylamino-3-phenyl-propan-säure-methylester	55
		NH <sub>2</sub>	2-Acetylamino-3-phenyl-propan-säure-amid	71
4-OH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	NH-CO-CH <sub>3</sub>	OH	2-Acetylamino-3-(4-hydroxy-phenyl)-propansäure	80
	NH-CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OH	2-Benzoylamino-3-(4-hydroxy-phenyl)-propansäure	62

Tab. 14: (R)-Acetylamino-carbonsäuren durch asymmetrische Hydrierungen mit [Rh((S,S)-Chiraphos) (NBD)] ClO<sub>4</sub> · THF<sup>3, a</sup>



$\text{R}^1$	Solvans	Produkt	optische Ausbeute (%) <sup>b</sup>
H	Äthanol	N-Acetyl-(R)-alanin	91
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	THF	N-Acetyl-(R)-phenylalanin	(73) <sup>c</sup>
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	THF	N-Acetyl-(R)-leucin	99
4-OH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	THF	N-Acetyl-(R)-tyrosin	(72-97) <sup>c</sup>
	Äthanol	N-Acetyl-(R)-3-(3-methoxy-4-acetoxy-phenyl)-alanin	100
			92
			(80) <sup>c</sup>
			83
			(83 <sup>c</sup> )

<sup>a</sup> S,S-Chiraphos (III) s. S. 60

<sup>b</sup> Gesamtausbeuten 100% d. Th. bei 25° und 1 bar.

<sup>c</sup> opt. Ausbeuten mit Rh-(-)-DIOP-Katalysatoren, vgl. G. GELBARD, H. B. KAGAN u. R. STERN, Tetrahedron 32, 233 (1976).

**Hydrierung allgemein:** Die vorab in situ erhaltene Komplex-Lösung wird mit dem Substrat versetzt (Einführung durch einen Seitenarm). Die Hydrierungsprodukte werden durch Verdünnen mit Wasser und Extraktion isoliert, gegebenenfalls muß eine chromatographische Reinigung angeschlossen werden.

<sup>1</sup> T. P. DANG u. H. B. KAGAN, Chem. Commun. 1971, 481.

<sup>2</sup> H. B. KAGAN u. T. P. DANG, Am. Soc. 94, 6429 (1972).

<sup>3</sup> H. B. KAGAN, Pure Appl. Chem. 43, 401 (1975);

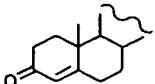
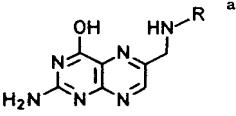
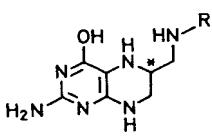
vgl. M. D. FRYZUK u. B. BOSNICH, Am. Soc. 99, 6262 (1977); 100, 5491 (1978).

Zur in-situ-Herstellung von Katalysatoren mit optisch aktiven Amiden löst man  $4,5 \cdot 10^{-3}$  Mol Tris-[pyridin]-rhodium(III)-chlorid/Natriumboranat entweder in dem reinen Amid oder in einer 5%igen Lösung des Amids in 2-(2-Äthoxy-äthoxy)-äthanol (ev. +10% Wasser). Man schüttelt das Gemisch unter Wasserstoff und hydriert wie oben beschrieben.

**Piperidin<sup>1</sup>:** 5,925 g (75 mMol) Pyridin werden in möglichst wenig Dimethylformamid mit 36,7 g (75 mMol) Tris-[pyridin]-rhodium(III)-chlorid/Natriumborhydrid versetzt. Anschließend wird bei 20°/1 bar hydriert. Mit zunehmender Wasserstoff-Aufnahme steigt die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich an. Das Piperidin wird durch Chromatographie über Aluminiumoxid isoliert; F (Hydrochlorid): 237°.

Auf analoge Weise wird *1,2,3,4-Tetrahydro-chinolin erhalten; F (Hydrochlorid): 178°.*

Tab. 15: Hydrierungen mit  $[\text{RhCl}(\text{Py})_2(\text{DMF})(\text{BH}_4)]^\oplus$  bzw.  $\text{RhCl}_3(\text{Py})_3/\text{NaBH}_4$

Substrat	Lösungs-mittel	Reaktionsbedingungen		Reaktionsprodukt	Literatur
		Temperatur [°C]	Druck [bar]		
$\text{H}_5\text{C}_6-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	DMF	20	1	<i>Hydrazobenzol</i>	1,2
$\text{H}_5\text{C}_6-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	DMF	20	1	<i>N-Benzyl-anilin</i>	1,2
$\text{H}_{11}\text{C}_6-\text{NO}_2$	DMF	20	1	<i>Cyclohexylamin</i>	3
$\text{H}_5\text{C}_6-\text{NO}_2$	DMF	20	1	<i>Anilin</i>	2-4
$4-\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	DMF	20	1	<i>4-Amino-benzoësäure</i>	3
	DMF	20	1	<i>3-Oxo-sterioide</i>	2, 4-6
	(+)-, (-)- <i>N</i> -(1-Phenyl-äthyl)-formamid	20	1	 opt. aktive <i>Tetrahydrofolatsäure</i>	7

\*R =  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO-Glutaminsäure}$

### $\beta_5)$ mit Iridium-Katalysatoren

$\beta\beta_1)$  mit Hexachloro-iridium(IV)-säure/Trimethylphosphit (Henbest-Katalysator)

Der Henbest-Katalysator hydriert mit hoher Stereoselektivität (>95%) cyclische Ketone zu axialen Alkoholen (z.B. in der Steroidchemie).

**3-Hydroxy-sterioide; allgemeine Herstellungsvorschrift<sup>8</sup>:** Ein Gemisch aus 1 Tl. (z. B. 0,1–10 g) Keton, 1/20 Tl. Hexachloroiridium(IV)-säure, 2 Tln. Trimethylphosphit (Vol./Gew.) und 25 Tln. 90%igem wässr. Isopropanol (Vol./Gew.) wird unter Rückflußkühlung erhitzt. Die Reaktion wird DC-verfolgt (Probenahme alle 8–24 Stdn., Kieselgelplatten, mobile Phase meist Benzol/Essigsäure-äthylester; mit Jod-Dämpfen braune Flecke für das Keton und den axialen C-3-Alkohol, daneben ev. Spuren des äquatorialen C-3-Alkohols). Nebenprodukte,

<sup>1</sup> I. JARDINE u. F. J. MCQUILLIN, Chem. Commun. **1970**, 626.

<sup>2</sup> P. ABLEY, I. JARDINE u. F. J. MCQUILLIN, Soc. [C] **1971**, 840.

<sup>3</sup> C.J. LOVE u. F.J. MCQUILLIN, Soc. [Perkin I] **1973**, 2509.

<sup>4</sup> I. JARDINE u. F.J. MCQUILLIN, Chem. Comm. **1969**, 503.

<sup>5</sup> A.J. BIRCH u. K.A.M. WALKER, Soc. [C] **1966**, 1894.

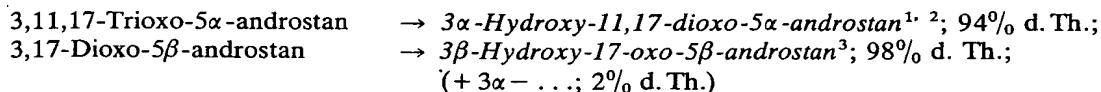
<sup>6</sup> A.J. BIRCH u. K.A.M. WALKER, Austral. J. Chem. **24**, 513 (1971).

<sup>7</sup> P.H. BOYLE u. M.T. KEATING, Chem. Commun. **1974**, 375.

<sup>8</sup> P.A. BROWNE und D.N. KIRK, Soc. [C] **1969**, 1653.

die keine Steroide sind, bleiben an der Startlinie als weiße Flecke. Man stoppt die Hydrierung, wenn kein Oxo-steroïd mehr nachgewiesen wird (i. a. nach 2–3 Tagen; längere Reaktionszeiten führen zu Nebenprodukten).

Man kühlst die Lösung, gießt in Wasser und extrahiert mit einem Äther/Benzol-Gemisch oder anderen geeigneten Solventien. Die organ. Phase wird mit Wasser und verd. wäbr. Natriumhydrogencarbonat ausgeschüttelt. Danach wird eingedampft. Häufig kristallisieren die axialen Alkohole aus einem solchen Rohansatz; in anderen Fällen müssen sie chromatographisch von Begleitstoffen abgetrennt werden. So wird u. a. erhalten



Tab. 16: Hydrierungen mit Henbest-Katalysatoren (in wäßrigem Isopropanol unter Rückfluß)

Keton	Katalysator	Alkohol	Ausbeute [% d. Th.]	Litera- tur
	$\text{IrCl}_4, \text{P}(\text{OCH}_3)_3$	2-Hydroxy-1-methyl-cyclohexan (cis:trans = 97:3)		4
	$\text{IrCl}_4, \text{P}(\text{OH})_3$	4-Hydroxy-1-tert.-butyl-cyclohexan (cis:trans = 97:3)		4
	$\text{IrCl}_4, \text{H}_2\text{IrCl}_6, \text{P}(\text{OH})_3$	trans-3-Hydroxy-1-tert.-butyl-cyclohexan		4–6
	$\text{IrCl}_4, \text{P}(\text{OCH}_3)_3$	2-Hydroxy-4-(2-bromo-4,5-dimethoxy-phenyl)-chinolizidin (trans:cis = 90:10)	84	3

### $\beta\beta_2$ ) mit Bis-[triphenylphosphin]-carbonyl-chloro-iridium (Vaska-Katalysator)<sup>7</sup>

Mit dem Vaska-Katalysator werden Olefine und aktivierte Alkine vollständig hydriert, wobei die Hydriergeschwindigkeiten ähnlich wie beim Wilkinson-Katalysator von sterischen Gegebenheiten abhängen; z.B. werden terminale Olefine schneller hydriert als *cis*-Olefine, diese schneller als *trans*-Olefine usw. Diene können selektiv zu Monoenen hydriert werden. Als Lösungsmittel eignen sich Toluol, DMF und N,N-Dimethyl-acetamid. Die Katalysator-Konzentration ist i. a.  $10^{-3}$  M, die des Substrats bis zu 1 M.

Die Hydrierungen verlaufen bei 1 atm Wasserstoffdruck unterhalb 40° sehr langsam, bei 70–80° ausreichend rasch.

<sup>1</sup> P. A. BROWNE und D. N. KIRK, Soc. [C] 1969, 1653.

<sup>2</sup> J. C. ORR, M. MERSEREAU u. A. SANFORD, Chem. Commun. 1970, 162.

<sup>3</sup> M. HANAOKA, N. OGAWA u. Y. ARATA, Tetrahedron Letters 1973, 2355.

<sup>4</sup> H. B. HENBEST u. T. R. B. MITCHELL, Soc. [C] 1970, 785.

<sup>5</sup> M. G. BURNETT u. R. J. MORRISON, Soc. [A] 1971, 2325.

<sup>6</sup> Y. M. Y. HADDAD, H. B. HENBEST, J. HUSBANDS u. T. R. B. MITCHELL, Pr. chem. Soc. 1964, 361.

<sup>7</sup> L. VASKA u. J. W. DILUZIO, Am. Soc. 83, 2784 (1961), erhältlich bei Ventron GmbH, Karlsruhe.

Tab. 17: Hydrierungen mit Bis-[triphenylphosphin]-carbonyl-chloro-iridium  
(Vaska-Katalysator)

Substrat	Reaktionsbedingungen			Reaktionsprodukt	Literatur
	Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Druck [bar]		
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	DMA	50	1	<i>Äthan</i>	<sup>1</sup>
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_6$ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	50, 60	1	<i>Butan</i>	<sup>2,3</sup>
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	30–110	30	<i>Hexan</i>	<sup>4</sup>
	ohne, DMA	83	2 ( $\text{D}_2$ )	<i>Cyclohexan</i>	<sup>5</sup>
	ohne, DMA	83	2 ( $\text{D}_2$ )	<i>Cyclohexen</i>	<sup>5</sup>
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ , $\text{h}\nu$	50	1		<sup>6</sup>
$\text{H}_2\text{C}=\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ , $\text{h}\nu$	50	1	<i>Propansäure-äthylester</i>	<sup>7</sup>
$\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{COOH}$	DMA	80	1	<i>Bernsteinsäure</i>	<sup>2</sup>
$\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{COOH}$	DMA	80	1		<sup>2</sup>
 — $\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_6$ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	50	1 ( $\text{D}_2$ )	<i>Äthyl-benzol</i>	<sup>8</sup>

β<sub>6</sub>) mit Hexachloroplatin(IV)-säure/Zinn(II)-chlorid und verwandten Systemen<sup>9</sup>

Zur Herstellung einer Katalysator-Lösung gibt man Hexachloroplatin(IV)-säure und Zinn(II)-chlorid-Bis-hydrat in das betreffende Lösungsmittel (z.B. Methanol, Isopropanol, Eisessig).

Ahnliche Katalysatoren entstehen beim Zusammengießen von Komplexen des Typs  $\text{MX}_2(\text{YZ}_3)_2$  mit den Salzen  $\text{M}'\text{X}_2$  oder  $\text{M}'\text{X}_4$

$\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$

$\text{Y} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$

$\text{M}' = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$

$\text{Z} = \text{Alkyl, Aryl}$

$\text{X} = \text{Halogen, CN u.ä.}$

in einem geeigneten Lösungsmittel.

Die gebildeten Katalysator-Komplexe brauchen nicht isoliert zu werden.

Das Verhältnis Platin zu Zinn muß 5–10/1 sein, wenn optimale Hydriergeschwindigkeiten erzielt werden sollen. Sauerstoff ist sorgfältig auszuschließen. Die relativen Geschwindigkeiten verschiedener Reaktionen, die durch das System katalysiert werden, sind

Isomerisierungen > Polyenhydrierungen > Monoenhydrierungen.

Hydrierungen von Polyenen zu Monoenen, die allerdings als Isomerengemische anfallen können (vgl. Tab. 18, S. 65), stellen das Hauptanwendungsgebiet dar.

<sup>1</sup> M. G. BURNETT, R. J. MORRISON u. C. J. STRUGNELL, Soc. [Dalton] 1973, 701.

<sup>2</sup> B. R. JAMES u. N. A. MEMON, Canad. J. Chem. 46, 217 (1968).

<sup>3</sup> G. G. EBERHARDT u. L. VASKA, J. Catalysis 8, 183 (1967).

<sup>4</sup> M. YAMAGUCHI, Kogyo Kagaku Zasshi 70, 675 (1967); C. A. 67, 99542 (1967).

<sup>5</sup> J. E. LYONS, J. Catalysis 30, 490 (1973).

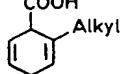
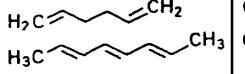
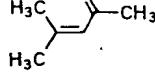
<sup>6</sup> W. STROHMEIER u. L. WEIGELT, J. Organometal. Chem. 82, 417 (1974).

<sup>7</sup> W. STROHMEIER u. G. CSONTOS, J. Organometal. Chem. 72, 277 (1974).

<sup>8</sup> F. van RANTWIJK, T. G. SPEC u. H. VAN BEKKUM, R. 91, 1057 (1972).

<sup>9</sup> R. D. CRAMER, E. L. JENNER, R. V. LINDSEY u. V. G. STOLBERG, Am. Soc. 85, 1691 (1963).

Tab. 18: Hydrierungen mit Platin-Katalysatoren

Substrat	Reaktionsbedingungen			Reaktionsprodukt	Literatur
	Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Druck [bar]		
<b>a) mit Hexachloroplatin(IV)-säure/Zinn(II)-chlorid</b>					
<chem>H2C=CH2</chem>	CH <sub>3</sub> OH	20	1	Äthan	<sup>1</sup>
<chem>HC≡CH</chem>	CH <sub>3</sub> OH	20	1	Äthan	<sup>2</sup>
	CH <sub>3</sub> COOH	20	1	Cyclohexan	<sup>3</sup>
	Isopropanol	25	1	2-Alkyl-3-carboxy-cyclohexene	<sup>4-6</sup>
<b>b) Triphenylphosphin-platin(II)-chlorid/Zinn(II)-chlorid</b>					
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> / CH <sub>3</sub> OH	90-100 90	33, 39 33	Hexen-Gemisch Octen-Gemisch (90% d. Th.)	<sup>3, 7</sup> <sup>3</sup>
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	90-105	37-47	Cycloocten	<sup>3, 7, 8</sup>
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	90	37	Cycloocten	<sup>3</sup>
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> / CH <sub>3</sub> OH	90	33	4-Oxo-2-methyl-pentan	<sup>7</sup>
<chem>H2C=CN</chem>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> / CH <sub>3</sub> OH CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	80-105	35-55	Propansäure-nitril (94% d. Th.)	<sup>9</sup>

**β<sub>7</sub>) mit Bis-[π-cyclopentadienyl]-dicarbonyl-titan**

Dieser Titan-Katalysator wird im wesentlichen zur Hydrierung von terminalen Alkinen zu Olefinen bzw. Alkanen verwendet.

**Bis-[π-cyclopentadienyl]-dicarbonyl-titan<sup>10</sup>:** Zu einer Lösung von 0,16 Mol Butyl-lithium<sup>11</sup> in 80 ml Diäthyläther gibt man bei -10° 16,9 g (0,07 Mol) Bis-[π-cyclopentadienyl]-titan(IV)-chlorid. Man röhrt 1 Stde. unter Stickstoff und läßt das Gemisch 20° annehmen. Anschließend wird das Gemisch unter Stickstoff in einen 1-l-Schüttelautoklaven gegeben. Man drückt 240 bar Kohlenmonoxid auf und erhitzt 8 Stdn. auf 150°. Nach dem Abkühlen leert man den Autoklaven unter Stickstoff und wäscht mit entgastem Benzol nach.

Die erhaltene dunkelrotbraune Lösung wird i. Vak. eingedampft. Den Rückstand behandelt man mit 100 ml heißem sauerstofffreiem Hexan, filtriert und wiederholt die Extraktion mit weiteren 30 ml heißem Hexan. Die

<sup>1</sup> R. D. CRAMER, E. JENNER, R. V. LINDSEY u. U. G. STOLBERG, Am. Soc. **85**, 1691 (1963).

<sup>2</sup> J. C. BAILAR u. H. ITATANI, J. Amer. Oil Chem. Soc. **43**, 337 (1966).

<sup>3</sup> H. A. TAYIM u. J. C. BAILAR, Am. Soc. **89**, 4330 (1967); dort weitere Beispiele.

<sup>4</sup> H. VAN BEKKUM, J. VAN GOGH u. G. VAN MINNEN-PATHUIS, J. Catalysis **7**, 292 (1967).

<sup>5</sup> H. van BEKKUM, F. VAN RANTWIJK, G. VAN MINNEN-PATHUIS, J. D. REMIJNSE u. A. VAN VEEN, R. **88**, 911 (1969).

<sup>6</sup> L. P. VAN'T HOF u. B. G. LINSEN, J. Catalysis **7**, 295 (1967); dort weitere Beispiele.

<sup>7</sup> J. C. BAILAR, Jr., H. ITATANI u. H. JAYIM, Kagaku No Ryoiki **22**, 337 (1968); C. A. **69**, 44717 (1968).

<sup>8</sup> W. STROHMEIER u. L. WEIGELT, Z. Naturf. **32b**, 109 (1977).

<sup>9</sup> R. W. ADAMS, G. E. BATLEY u. J. C. BAILAR, Jr., Am. Soc. **90**, 6051 (1968).

<sup>10</sup> J. G. MURRAY, Am. Soc. **83**, 1287 (1961).

<sup>11</sup> Butyl-lithium kann durch Cyclopentadienylnatrium in Benzol oder THF ersetzt werden.

vereinten Hexan-Extrakte werden innerhalb 12 Stdn. auf  $-78^{\circ}$  abgekühlt. Man filtriert die rotbraunen Nadeln ab, wäscht sorgfältig mit kaltem Hexan und trocknet bei  $20^{\circ}$  i. Vak.; Ausbeute:  $\sim 18\%$  d. Th. (bez. auf Titan-Komplex).

Auch die direkte Herstellung aus Titan(IV)-chlorid und Cyclopentadienyl-natrium gelingt auf analoge Weise.

Der Komplex schmilzt oberhalb  $90^{\circ}$  unter Zers. (auch unter Stickstoff). Er reagiert extrem schnell mit Sauerstoff und entzündet sich an der Luft, ist aber monatelang stabil, wenn man ihn unter Stickstoff in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt; Subl. p.:  $90^{\circ}$  (Zers.). Der Katalysator ist leicht löslich in organ. Solventien, zersetzt sich jedoch in Chlor-kohlenwasserstoffen.

**1-Penten**<sup>1</sup>: Da der Katalysator luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist, werden alle Operationen unter Stickstoff oder Argon durchgeführt. Man beschickt einen 100-ml-Autoklaven mit 5 g 1-Pentin und 20 ml Benzol, das 0,5 g Bis-[ $\pi$ -cyclopentadienyl]-dicarbonyl-titan enthält, verschließt ihn und drückt 50 bar Wasserstoff auf. Bei  $50^{\circ}$  erfolgt schnelle Wasserstoff-Aufnahme, die innerhalb 10 Min. beendet ist. Ausbeute: 4,5 g (90% d. Th.; 95% ig).

Tab. 19: Hydrierungen mit Bis-[cyclopentadienyl]-dicarbonyl-titan<sup>a</sup> (Benzol/Xylool/Heptan;  $50-65^{\circ}/50$  bar)<sup>1</sup>

Substrat	Reaktionsprodukt	Ausbeute [% d. Th.]
$H_5C_6-C\equiv CH$	<i>Äthylbenzol</i>	95
$H_3C-(CH_2)_3-C\equiv CH$	<i>1-Hexen</i>	90
$(H_3C)_3C-C\equiv CH$	<i>3,3-Dimethyl-buten</i> + <i>3,3-Dimethyl-butan</i>	40
$H_5C_6-C\equiv C-C_6H_5$	<i>1,2-Diphenyl-äthan</i>	60
		90

<sup>a</sup> 3-Heptin wird nicht angegriffen

### *$\beta_8)$ mit löslichen Ziegler-Katalysatoren*

Verbindungen, die durch Umsetzung von Übergangsmetall-Komplexen mit Trialkyl-aluminium (oder ähnlichen Organometall-Verbindungen) entstehen (sogenannte Ziegler-Komplexe), bilden meist heterogene Systeme, die bei der katalytischen Polymerisation eingesetzt werden. Nur die in Kohlenwasserstoffen löslichen Ziegler-Katalysatoren sind für Hydrierungen in homogener Phase geeignet.

Zur Herstellung solcher Katalysatoren muß Trialkyl-aluminium (bzw. eine Grignard- oder Organo-lithium-Verbindung) in die Kohlenwasserstoff-Lösung eines Übergangsmetall-Komplexes gegeben werden. Da sowohl die Organometall-Verbindung als auch die entstehenden Komplexe luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, arbeitet man unter reinem Stickstoff (vgl. ds. Handb., Bd. I/2, S. 334) oder Argon, die dann anschließend durch Wasserstoff ersetzt werden.

Triäthyl-aluminium ist **selbstentzündlich** und reagiert **explosionsartig** mit Wasser! (Vgl. ds. Handb., Bd. XIII/4, S. 19 ff.).

Spuren von Feuchtigkeit, Sauerstoff oder Verbindungen mit aktivem Wasserstoff setzen die Aktivität des Katalysators erheblich herab.

Eine bemerkenswerte Hydrieraktivität gegenüber aromatischen Systemen hat ein aus Triäthyl-aluminium und dem Nickelsalz der 2-Äthyl-hexansäure gebildeter Komplex<sup>2</sup>.

Zu seiner Herstellung löst man das Nickelsalz in einem nicht komplexierenden Kohlenwasserstoff (meist Heptan) und gibt Triäthyl-aluminium zu, bis das Verhältnis Al:Ni  $\sim 3-4:1$  ist. In exothermer Reaktion entsteht unter Gasentwicklung (Äthan) ein schwarzes Reaktionsgemisch, das höhere Hydrieraktivität gegenüber Aromaten zeigt als Raney-Nickel oder andere heterogene Nickel-Katalysatoren.

<sup>1</sup> K. SONOGASHIRA u. N. HAGIHARA, Bl. chem. Soc. Japan **39**, 1178 (1966).

<sup>2</sup> S.J. LAPPORTE u. W.R. SCHUETT, J. Org. Chem. **28**, 1947 (1963).

Löst man z. B. den Ziegler-Katalysator in Benzol (Konzentration 0,3 Mol% Ni) und hydriert bei 67 bar und 150°, so beträgt die Hydrierdauer 12 Min., die Reaktion ist deutlich exotherm<sup>1</sup> (vgl. Tab. 20).

Zur Hydrierung von Benzol mit weiteren ähnlichen Komplexen s. Lit.<sup>2</sup>.

Tab. 20: Hydrierung von Aromaten mit Triäthyl-aluminium/Bis-[2-äthyl-hexanoxy]-nickel<sup>1</sup>

Substrat	Reaktionsbedingungen			Reaktionsprodukt	Ausbeute [% d. Th.]
	Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Druck [bar]		
Benzol	—	150–190	66	Cyclohexan	100
Phenol	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	150–160	66	Cycloheexanol + Cyclohexanon	92
o-Xylool	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	150	66	1,2-Dimethyl-cyclohexan (cis:trans = 665:35)	5
Phthalsäure-dimethylester	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	150	66	Cyclohexan-1,2-di-carbonsäure-di-methylester	100
Naphthalin	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	210	66	Tetralin + Dekalin	84
Pyridin	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	150–174	66	Piperidin	13
					98

### 3. katalytische Transfer-Hydrierungen<sup>3</sup>

Bei katalytischen Transferhydrierungen verwendet man nicht molekularen Wasserstoff, sondern dehydrierbare Verbindungen mit niedrigem Redoxpotential. Verwendet werden heterogene und homogene<sup>4–8</sup> Katalysatoren.

Im Unterschied zur Meerwein-Ponndorf-Reduktion werden hier lediglich katalytische Mengen eines Übergangsmetall-Komplexes (bzw. eines festen Katalysators) benötigt, gleichzeitig ist der Anwendungsbereich sehr viel größer.

Hydrierbar sind praktisch alle C,C-, C,O- und C,N-Mehrfachbindungen; Halogen, Amine und funktionelle Gruppen in Allyl- oder Benzyl-Stellung können hydrogenolytisch gespalten werden. Zur Durchführung der katalytischen Transferhydrierung löst man im einfachsten Fall das Substrat in einem flüssigen Wasserstoff-Donator mit geeignetem Siedepunkt, gibt den Katalysator hinzu und kocht am Rückfluß. Die Reaktionszeit beträgt i. a. 1–2 Stdn. [bei Verwendung eines Henbest-Katalysators (vgl. S. 62) 2–3 Tage]. Die Ausbeuten sind ausgezeichnet, in einigen Fällen ist die Selektivität größer als bei Hydrierungen mit molekularem Wasserstoff. Merkwürdigerweise wird die Methode der Transferhydrierung viel seltener angewendet, als ihre Leistungsfähigkeit und die Einfachheit ihrer Durchführung erwarten ließen.

<sup>1</sup> S. J. LAPPORTE u. W. R. SCHUETT, J. Org. Chem. **28**, 1947 (1963).

<sup>2</sup> V. G. LIPOVICH, F. K. SHMIDT u. I. V. KALECHITS, Kinet. Katal. **8**, 939 (1967); C. A. **66**, 94629 (1967).

<sup>3</sup> vgl. G. BRIEGER u. T. J. NESTRICK, Chem. Reviews **1974**, 567–580.

<sup>4</sup> I. C. BAILAR, Jr. u. H. HATANI, Am. Soc. **89**, 1592 (1967).

<sup>5</sup> M. GUILLOTTI, R. UGO u. S. COLONNA, Soc. [C] **1971**, 2652.

<sup>6</sup> I. TROCHA-GRIMSHAW u. H. B. HENBEST, Chem. Commun. **1967**, 544.

<sup>7</sup> Y. SASSON u. J. BLUM, Tetrahedron Letters **1971**, 2167.

<sup>8</sup> M. E. VOLPIN, V. P. KUKOLEV, V. O. CHERNYSHEV u. I. S. KOLOMNIKOV, Tetrahedron Letters **1971**, 4435.

THIS PAGE BLANK (USP10)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**